

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—132074

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 5/00  
F 24 J 1/00

識別記号

府内整理番号  
2104—4H  
7219—3L

⑯ 公開 昭和58年(1983)8月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 発熱組成物の製造方法

19号

⑮ 特願 昭57—14198

⑮ 出願人 大日本除蟲菊株式会社  
大阪市西区土佐堀1丁目4番11号

⑯ 発明者 広部肇

⑮ 出願人 阪神商事株式会社  
神戸市長田区東尻池町5丁目2番34号⑯ 発明者 岩城武雄  
神戸市須磨区行幸町3丁目6番

## 明細書の添付(内容に変更なし)

## 明細書

## 1. 発明の名称

発熱組成物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

金属鉄・塩化ナトリウム・活性炭・水および充てん剤よりなる発熱組成物の製造においてあらかじめ調製した塩化ナトリウム・活性炭・水および充てん剤の混合物と金属鉄を夫々一定量個々に、通気性を有する包装材料に充てんし、ついでこれを気密性の包装材料に封入することを特徴とする発熱組成物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は空気中の酸素と接触することによって発熱する発熱組成物の製造方法に関するものである。

即ち、金属鉄・塩化ナトリウム・活性炭・水および充てん剤よりなる発熱組成物の製造において、あらかじめ調製した塩化ナトリウム

・活性炭・水および充てん剤の混合物と金属鉄を夫々一定量個々に、通気性を有する包装材料に充てんし、ついでこれを気密性の包装材料に封入することを特徴とする発熱組成物の製造方法に関するものである。

従来、金属鉄の化学反応による発熱組成物の製造方法は、大別すると次の2つの方法がある。すなわち(1)金属鉄・塩化ナトリウム・活性炭・水および充てん剤の各成分を均一に混合調製して通気性を有する包装材料に充てんし、ついでこれを気密性の包装材料に封入する方法。(2)金属鉄・塩化ナトリウム・活性炭・水および充てん剤の各成分の内、金属鉄と水を含む組成物とを通気性を有する包装材料に分離して充てんし、ついでこれを気密性の包装材料に封入する方法。これらのうち(1)は金属鉄・塩化ナトリウム・活性炭・水および充てん剤の各成分を均一に混合した組成物をあらかじめ調製する。この組成物は空気と接触すると直ちに発熱する。従って組成物の製造から通気性を有する包装材料に

充てんするまで空気と接触しないようにする必要がある。その為、通常、空気を窒素ガスと置換した密閉装置内で組成物を製造し、さらに包装材料に充てんするまでの装置内も空気を窒素ガスで置換することが行なわれている。この為に装置が複雑となり、装置の製造費も高価となる欠点がある。さらに製造時に大量の窒素ガスを使用する為、その費用を必要とするとともに、窒素ガスが作業環境中に漏出しないための排気設備も必要となる。

(2)の方法はすべての成分が混合されておらず、特に金属鉄と本が分離されているため空気と接触しても発熱することはないが、通気性を有する包装材料に分離して充てんするため、通気性を有する包装材料の構造が複雑となる欠点がある。即ち、製造時に、包装材料の1袋に2つの分離した袋部分を設けると同時に各々に計量したものをおろしなければならない。さらに、分離した2つの袋の分離部分は容易に取りのぞけて1つの袋となるも

混合物は大量に製造して、水分が減少しないようにプラスチック製袋に入れて保存することも可能である。製造時には、この混合物と金属鉄を夫々個々に一定量計量しながら、通気性を有する包装材料に充てんする。ついでこの充てん物を気密性の包装材料に封入して発熱組成物を得る。混合物と金属鉄の充てん方法としては、夫々、一定量を同時に又は段階的に充てんすることもできるし、他の方法として夫々一定量を1つ容器にいったん投入し、ついでこの容器から包装材料に充てんすることも可能である。さらに、これらの充てんの際、活性炭・塩化ナトリウム・水および充てん剤の混合物と金属鉄の混合ができるよう、例えば包装材料への投入途中に障害物を設けて衝突させて混合するなど、充てん装置を工夫することもできる。又、本発明の製造方法では、混合物と金属鉄が混合されるのは、通気性を有する包装材料に充てんされる直前であり、充てん後、気密性の包装材料に

のでなければならない。この方法は(1)の方法のように製造時に、空気と接触することを避ける工夫は不要であるが、包装材料が複雑となる欠点がある。

又、この方法で製造した発熱組成物は、使用者が使用時に、2つの袋の間の分離部分を除去し混合する操作が必要であり、使用者にとって簡便なものではない。

本発明者は上記2つの製造方法の長所・短所を解説し、より経済的で簡便な発熱組成物の製造方法を研究した結果、本発明に到達した。

本発明はあらかじめ金属鉄をのぞく他の成分の均一な混合物を調製する。これは活性炭と充てん剤の混合物に塩化ナトリウムおよび処方によっては充てん剤を水に溶かした液を散布又は噴霧してさらに混合することにより簡単に製造できる。この混合物は空気と接触しても発熱しないので、何等、窒素ガス置換等の設備・操作を必要としない。従ってこの

封入されるまでの時間も短時間である。従ってその間は空気との接触もあるが、発熱が起ることなく製造できる。

先に説明の従来の方法では、窒素ガス置換を行っていても発熱組成物を供給するホッパー容器等が手で触れない程の高温となる。この事は、本来の発熱組成物が有する発熱性能が維持されず、製造時の発熱による損失が大きいと考えられる。一方、本発明は以上詳述の如く損失が全くなく、本来の性能を持つ発熱組成物が得られる。

さらに従来の方法(1)では、発熱の損失とともに、その発熱組成物が固りとなって組成物に混在する。これら発熱組成物は本来人間のからだに付けて保溫の目的に使用するものであるから、固りが混在すると違和感もしくは痛みを感じることがあり好ましくない。本発明の製造方法によれば、固りは全くなく、からだに付けて際にも柔らかいすぐれた発熱組成物が得られる。

発熱組成物と同じような反応系を示すものとして酸素吸収剤があるが、この場合はその反応がゆるやかで、発熱を伴なわず、その利用面においても有効期間は長時間にわたるものである。一方、本発明の発熱組成物の場合は、反応が短時間に急速に行われるものであり、原理には共通点が多く見られるものの、細部にわたっては両者は非常に異っている。例えば、酸素吸収剤の場合、全ての原料を窒素ガスのごとき不活性ガスの存在下で製造する必要はない。本発明において、あらかじめ金属鉄に塩化ナトリウムを被覆したものを使うと発熱温度は低下し、保存中に発熱特性の劣化が見られ、発熱組成物としての特長を失う。従って、本発明のごとく塩化ナトリウムは金属鉄以外のものとあらかじめ調製する必要がある。

本発明において製造する発熱組成物は、金属鉄を主成分として含むものであるが、この金属鉄としては還元粉・電解粉・噴霧粉・精

碎粉などの粉末状のものが使用できる。一般に50メッシュより小さい平均粒子径のものが適当であり、必らずしも高純度のものでなくとも本発明の効果を損なわれない程度で不純物を含有していてもよく、好ましい例としては錫鉄粉があげられる。又、本発明の組成物に使用する充てん剤としては、保存中の品質、性能が維持でき、一定温度の発熱が長時間得られ、その間もんだり、振ったりする必要をなくするためケイ酸ナトリウム含水塩が使用される。又、充てん剤として、ケイソウ土、木粉、葉灰、硫酸カルシウム、酸性白土、ゼオライト等が使用でき、これらのものを使用することによって、発熱組成物の流動性・柔軟性が向上し、からだに付けた時の感じをよくし、又スムーズな発熱が得られる。その他水を吸収させてそれを安定に保持させる目的で吸水性高分子を使用することもできる。吸水性高分子を使用すると発熱組成物に圧力がかかっても水を分離することなく、安定に

保持させることが可能であり、発熱組成物の反応には全く影響がない。この吸水性高分子としては、CMC系・デンプン・ポリアクリロニトリル加水分解物・デンプン・ポリアクリル酸塩架橋物・酢酸ビニル・アクリル酸メチル共重合体ケン化物・ポリアクリロニトリル加水分解物・ポリアクリル酸ナトリウム架橋物などが使用できる。

本発明の発熱組成物は前述のごとく、通気性を有する包装材料に充てんされる。この包装材料は酸素と組成物の接触を制御し、また組成物が外部へ漏出するのを防止する。従ってこの包装材料としては組成物の混合物が外部にせず、空気(酸素)が適度に通るものであることが必要である。この包装材料は発熱組成物を充てん包装するとき、全体が均一な空気通気性を有するものが望ましい。通気性が部分的に異なっていたり、局部的に通気性を有するような包装材料は適当でない。例えば、全体に均一にあけられた小さな穴を有す

る紙・合成紙又はナイロン・ポリエステルなどの不織布、又は穴を開いたフィルムを紙・合成紙・又は不織布に積層したものが好ましい。

又、発熱組成物を充てんした包装材料を封入する気密性を有する包装材料としてはPE・ポリエチレンあるいは塩化ビニリデンを被覆したポリプロピレン・ポリエステル等のフィルムとポリエチレンを積層した気密性のフィルムで作ったものが好ましい。

次に実施例で本発明を説明する。

但し実施例中「部」とあるのは「重量部」を示す。

#### 実施例1.

塩化ナトリウム6部とメタケイ酸ナトリウム9水塩6部を水48部にけん済した液を、ケイソウ土28部と活性炭12部の混合物に含浸させた。この混合物80gと平均粒度80メッシュの錫鉄粉80gを交互、ガーレー式デンソメーターでの測定値が、15~20

特開昭58-132074(4)

得た。ついで0.4-ボリエチレンのフィルムよりなる12.5×17.5cmの気密性を有する包装材料の袋に封入して発熱組成物を得た。

実施例3

塩化ナトリウム9部を水27部に溶解し、ケイソウ土54部と活性炭10部の混合物に散布して含浸させた。この混合物40gと還元鉄粉(RD-8、日本鉄粉製)20gを大々筒々に、ガーレー式デンソメーター測定値8~12秒/100mlの通気性を有するレーヨン紙-ボリエチレン製割布-ボリエチレンの三層よりなる包装材料(10×18.5cm)に充てんした。ついでこれを塩化ビニリデンコートボリエチレン60%のフィルムよりなる気密性の包装材料(18×17cm)に封入して発熱組成物を得た。

実施例2

塩化ナトリウム7部とメタケイ酸ナトリウム9水塩7部を水47部にけん調した液を、活性炭14部、木粉28部および酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体ケン化物2部の混合物に噴霧して含浸させ、さらに混合して均一な混合物を得た。この混合物25gと、平均粒度100メッシュの錫鉄粉35gを大々筒々にガーレー式デンソメーターによる測定値が18~28秒/100mlのバルブと合成樹脂よりなる合成紙-ボリエチレン製割布-ボリエチレンの三層よりなる通気性を有する包装材料に充てんし、9.5×14cmの充てん物を

ら取り出し、室温20°Cの部屋でタオル4枚につつみ、測量抵抗体により温度を測定した。いずれの発熱組成物も最高温度60~70°C、40°C以上の持続時間が20時間以上すぐれた発熱性能を示した。

特許出願人 大日本除蟲菊株式会社  
阪神商事株式会社

手続補正書(方式)

昭和57年6月9日

特許庁長官 島田春樹殿

1.事件の表示

昭和57年特許願第14198号

2.発明の名称

ハブキンソセイブブ セイゾクホウキウ  
発熱組成物の製造方法

3.補正をする者

事件との關係 特許出願人  
住所(居所) 大阪府大阪市西区土佐堀  
1丁目4番11号  
氏名(名称) 大日本除蟲菊株式会社  
代表取締役 上山英介  
(ほか1名)

4.代理人

5.補正命令の日付

昭和57年5月7日(発送日 昭和57年5月25日)

6.補正の対象

明細書全文

特許中

7.補正の内容

明細書の添書(内容に変更なし)

8.前記以外の特許出願人

ヒヨウゴケンコウベシ ナガタタヒガシシリイケテ・ク  
兵庫県神戸市長田区東尻池町5丁目2番84号

ハンシンショウジ  
阪神商事株式会社

代表取締役 イワシロタケオ  
岩坂武雄

PAT-NO: JP358132074A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58132074 A

TITLE: PREPARATION OF PYROGENIC  
COMPOSITION

PUBN-DATE: August 6, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
HIROBE, HAJIME  
IWAKI, TAKEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAINIPPON JIYODHUUUGIKU KK	N/A
HANSHIN SHOJI KK	N/A

APPL-NO: JP57014198

APPL-DATE: January 29, 1982

INT-CL (IPC): C09K005/00, F24J001/00

US-CL-CURRENT: 252/67

## ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare a pyrogenic compsn. which is easy to handle without heat loss, by filling metallic iron and a homogeneous mixture of components other than the metallic iron separately in air-permeable packages and encasing the packs in an airtight packaging material.

CONSTITUTION: Predetermined amounts of (A) a mixture prepared by scattering or spraying an aqueous NaCl solution which may contain a filler when necessary, over a blend of activated carbon and a filler, followed by further mixing and (B) metallic iron are filled separately in air-permeable packages and the packs are put in an airtight packaging material. No equipment nor operation for N<sub>2</sub> gas purging, etc. are required, for the homogeneous mixture of components other than the metallic iron does not develop heat even in contact with air. For use, (A) and (B) are filled in an air-permeable packaging material for mixing and generation of heat.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio